УДК 543.544.45

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АДСОРБЦИОННОГО СЛОЯ ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ ДЛЯ ВЫЧИТАНИЯ СПИРТОВ В ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

М.А. Гавриленко

Томский государственный университет
E-mail: dce@mail.ru

Исследованы хроматографические свойства силикагеля с поверхностным слоем фталоцианина меди. Параметры удерживания углеводородов и кислородсодержащих органических веществ различаются для слоев, полученных сорбционном методом и химическим синтезом, что связано со структурой комплекса на поверхности носителя. Сорбенты использованы для анализа смесей кислородсодержащих соединений и вычитания спиртов при групповом анализе кислородсодержащих органических веществ.

Применение комплексов металлов в качестве модификаторов хроматографических материалов позволяет направленно изменять свойства сорбентов в целях улучшения качества аналитического разделения или сорбционного концентрирования сообразно конкретной решаемой задаче исследователя [1–3]. Первые работы в этой области связаны с использованием солей серебра [4], карбонильных и β-дикетонатных комплексов металлов [5, 6]. Эволюция задач химического анализа привела к усложнению структуры комплексов, и большинство современных работ посвящено использованию хирасилов, каликсаренов, нематических жидких кристаллов и фуллеренов с внутренним ионом металла [7–10] в качестве адсорбционных слоев и компонентов бинарных фаз в газовой хроматографии. Большое число известных внутрикомплексных соединений обеспечивает варьирование свойств сорбентов и комбинированных неподвижных фаз в широких пределах за счет изменения природы лигандов, металлов и свойств поверхности носителя [11–16].

Применение комплексных соединений в составе сорбционных материалов в газовой хроматографии имеет ряд ограничений, связанных с их растворимостью в неподвижных фазах, термической устойчивостью и прочностью связывания с поверхностью сорбента [17, 18]. Фталоцианиновые комплексы выгодно отличаются значительной термической стабильностью и крайне низкой растворимостью, что позволяет использовать их адсорбционные слои как в катализе, так и в хроматографии для разделения и пробоподготовки широкого круга веществ [19–21].

В настоящей работе показано различие в газохроматографических свойствах поверхностного слоя фталоцианина меди (CuPhC) полученного способами адсорбционного нанесения готового комплекса и химическим синтезом непосредственно на поверхности силикагеля Силипор 075.

Экспериментальная часть

Поверхностно-привитый слой CuPhC формировали методом молекулярного наслаивания [22]. На первом этапе на Силипор 075 наносили хлорид меди (II) из этанольного раствора в количестве 10 мас. % при 20 °С. После испарения растворителя сорбент прогревали при 160 °С в течение 4 ч для закрепления ионов металла на поверхности. Для удаления не иммобилизованных ионов меди использовали промывание, которое последовательно осуществляли 3–4 раза порциями по 25 мл этанола. Полноту удаления ионов меди контролировали качественной реакцией с 5 % раствором KOH. Реакцию образования CuPhC проводили по методике [23] с использованием полученного сорбента с поверхностно-привитым слоем хлорида меди вместо соли меди. Определенная методом полярографии на полярографе ПУ-1 доля закрепленного комплекса составила 3,4 мас. %. Образование на поверхности носителя CuPhC подтверждено сравнением ИК-спектров синтезированного комплекса и эталонного CuPhC на спектрофотометре Specol-21, рис. 1.

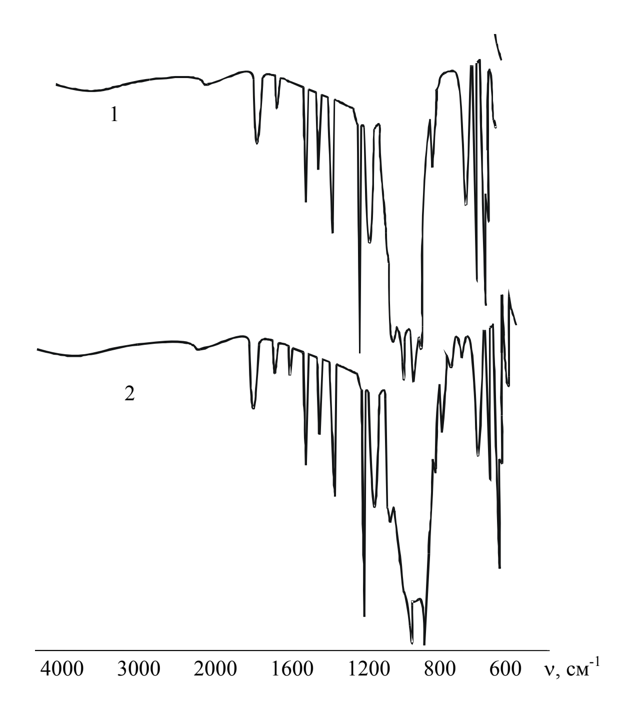


Рис. 1. *ИК-спектры фталоцианина меди на поверхности Силипора 075: 1) синтезированного и 2) адсорбционного*

ИК-спектры сорбентов позволяют охарактеризовать поверхность химически модифицированного Силипора как покрытую равномерным привитым слоем, что видно из отсутствия полос в области 3700...3000 см$^{-1}$, соответствующих валентным

колебаниями -OH связей в силанольных группах. ИК-спектры поглощения CuPhC воспроизводимы для обеих методик приготовления сорбента.

Для адсорбционного нанесения на поверхность Силипор 075 и CuPhC в количестве 3,4 % от массы носителя помещали в стеклянный реактор, представляющий собой трубку, ограниченную сверху и снизу стеклянными фильтрами, предназначенными для пропускания потока гелия со скоростью 3 см^3/мин и предотвращения выброса вещества. Реактор помещали в термостат при 160 °C. При этих условиях между гидроксильными группами на поверхности сорбента и комплексом возникают межмолекулярные взаимодействия, которые приводят к закреплению CuPhC [22].

Термическая устойчивость сорбентов изучена на дериватографе Q-15 («Паулик, Паулик и Эрдей», Германия) при температурах 20...800 °C с оксидом алюминия в качестве эталона сравнения. Образцы предварительно высушивали в эксикаторе в течение 72 ч для удаления сорбированной воды и остатков растворителя.

Хроматографический анализ проведен на газовом хроматографе «Хром-5» с пламенно-ионизационным детектором, стеклянными колонками 1,2 м×3 мм. Скорость газа-носителя (гелий) составляла 20 см^3/мин. Перед началом эксперимента колонки кондиционировали при 200 °C в течение 4 ч в потоке гелия. Эксперимент проведен в диапазоне температур 110...170 °C.

В работе использованы реактивы квалификакции «х.ч.» и «ч.д.а.».

Результаты и их обсуждение

Поверхностный слой CuPhC обладает высокой термической стабильностью, т.к. разрушение комплекса имеет место при температурах выше 350 °C и соответствует расчетным потерям массы CuPhC, что подтверждает образование именно этого комплекса. В диапазоне температур до 300 °C наблюдается удаление адсорбированной воды, рис. 2.

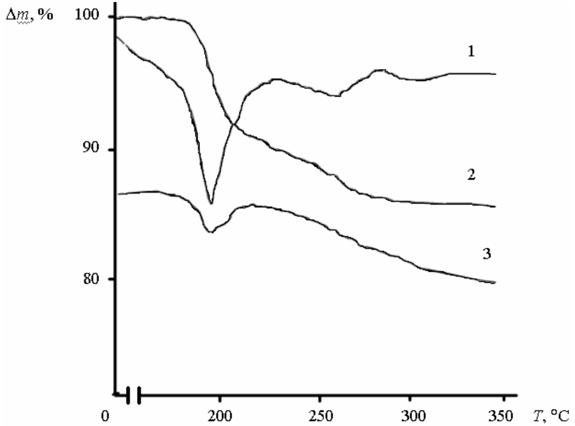


Рис. 2. *Термограммы CuPhC, синтезированного на поверхности силикагеля Силипор 075: 1) ДТГ – скорость изменения массы образца; 2) ТГ – изменение массы образца; 3) ДТА – изменение энергии образца*

На кривой ДТА наблюдается эндотермический эффект с максимумом при 230 °C, который совпадает с тепловым эффектом на ДТА, и соответствует удалению физически адсорбированной воды. Эндотермические эффекты, характерные для разложения CuPhC, при температурах до 350 °C не наблюдаются.

Для оценки полярности полученных сорбентов проведено сравнение хроматографических свойств и рассчитаны изотермические индексы удерживания тестовых соединений, табл. 1:

$$I_a^s = 100N + 100n\frac{(\lg t'_{R,a} - \lg t'_{R,N})}{(\lg t'_{N-n} - \lg t'_{R,N})},$$

где N – число атомов углерода в *н*-алкане с более короткой цепочкой; n – разность в числе атомов углерода между двумя алканами, используемыми как стандарты; I_a^s – индекс удерживания вещества a на фазе s; t' – исправленное время удерживания тестового вещества и *н*-алканов.

Таблица 1. *Индексы удерживания тестовых соединений Роршнайдера на модифицированном Силипоре 075 при 160 °C*

Способ модифицирования	Бензол	Этанол	Бутанон-2	Нитропропан	Гексен-1	Пиридин
–	775	1157	875	876	602	1370
Адсорбционный	578	786	867	864	617	1338
Химический	780	–	996	817	635	1210

Исследование хроматографических свойств сорбентов проведено с использованием тестовых соединений Роршнайдера и показало, что удерживание органических веществ на модифицированной поверхности существенно зависит от способа формирования поверхностного слоя. По сравнению с исходным Силипором 075 время элюирования органических соединений снижается, что связано со снижением пористости и уменьшением поверхности носителя.

Химическая прививка CuPhC на силипор приводит к снижению полярности ко всем тестовым соединениям. Сорбция в этом случае происходит, в основном, на плотном слое молекул фталоцианина. Вследствие больших вандерваальсовых сил между плоскоориентированными молекулами концентрация силовых центров на поверхности меньше, чем для термически модифицированных носителей, и время удерживания сорбатов для них также меньше (табл. 2). Продолжительность элюирования тестовых соединений зависит от удельной поверхности и доступности иона металла для образования донорно-акцепторных связей с электронодонорными фрагментами молекул сорбата.

Адсорбционное нанесение CuPhC на Силипор 075 повышает полярность к ароматическим соединениям, спиртам и кетонам, что, вероятно, связано с плоской ориентацией молекул комплекса, которая возможна благодаря значительной удельной поверхности носителя. Кроме того, адсорбционное

закрепление CuPhC снижает время элюирования тестовых соединений в меньшей степени, чем при синтезе комплекса на поверхности. Вследствие плоской геометрии комплекса ион меди сохраняет доступность для межмолекулярных взаимодействий. Для синтезированного на поверхности CuPhC уменьшение его площади сопровождается образованием однолигандного комплекса. В этом случае плоская структура нарушается, и доступность иона меди зависит от положения лиганда.

Таблица 2. *Фактор удерживания (f_r) и теплота сорбции ($\Delta H°$, кДж/моль) органических соединений на Силипоре 075: 1) исходном; 2) модифицированном методом адсорбции и 3) химическим синтезом при 140 °С*

Сорбат	1		2		3	
	f_r	$\Delta H°$	f_r	$\Delta H°$	f_r	$\Delta H°$
Метанол	11,39	10,2	12,41	7,3	–	–
Этанол	13,60	12,0	14,11	8,5	–	–
н-Пропанол	16,15	13,4	18,02	9,6	–	–
н-Бутанол	18,53	14,4	21,08	11,7	–	–
н-Пентанол	26,86	11,1	30,77	8,5	–	–
Гексен-1	16,66	17,7	18,53	14,9	18,53	14,0
Гептен-1	28,05	12,1	32,13	9,5	32,81	11,4
Октен-1	29,92	14,0	34,34	10,8	34,68	13,2
Бензол	12,58	11,8	14,11	9,2	13,77	10,7
Метилбензол	14,45	13,4	15,81	11,1	15,64	12,0
1,2-Диметилбензол	15,81	15,4	16,32	13,2	16,66	13,1
1,3,5-Триметилбензол	16,66	15,8	18,87	13,8	19,55	13,8
Пропанон-2	7,14	8,9	7,48	8,1	11,90	7,8
Бутанон-2	10,88	12,3	9,86	9,4	18,87	10,1
Пентанон-2	14,28	17,7	12,07	11,4	24,99	12,5
Этаналь	7,99	9,2	13,26	11,1	10,54	12,2
Пропаналь	10,03	10,7	15,3	13,3	13,60	15,3
Бутаналь	12,41	13,9	20,74	17,3	15,47	18,5
Нитропропан	32,47	16,1	36,55	12,4	37,23	15,1
Пиридин	34,19	16,6	37,91	13,9	39,14	16,1

При использовании CuPhC как модификатора исходного Силипора 075 с повышением температуры возрастает полярность к акцепторам электронов вследствие делокализации неподеленных электронных пар лигандов. Несмотря на доступность электронодефицитного иона металла в плоском комплексе CuPhC, теплота сорбции возрастает, в основном, для π-комплексообразующих соединений. Можно предположить, что сказывается преимущественное взаимодействие комплекса с активными центрами поверхности за счет дативного взаимодействия вакантных d-орбиталей с ОН группами и неоднородностями различного типа в структуре носителя.

Полученные сорбенты использованы для анализа смеси кислородсодержащих соединений, содержащей альдегиды, эфиры, спирты и кетоны. Результаты показали возможность применения CuPhC для анализа наиболее широко распространенных примесных компонентов спиртов. На синтезированном CuPhC возможно вычитание и, как следствие, идентификация низших алифатических спиртов в сложных смесях, рис. 3. Вычитание спиртов на синтезированном CuPhC может быть связано с разрушением связи между ионом металла и кислородом силанольной группы, при этом дальнейшее удерживание CuPhC на поверхности происходит за счет координации металла и кислорода поверхности.

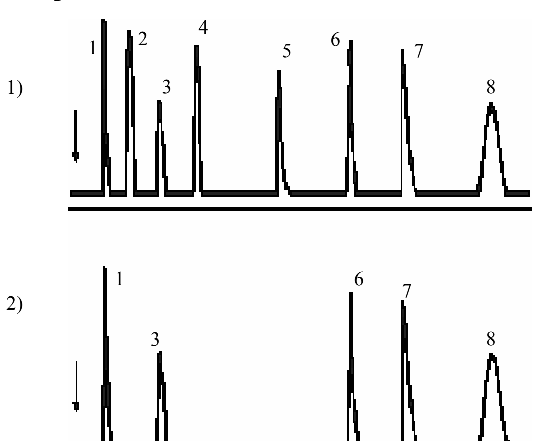


Рис. 3. *Хроматограммы модельной смеси до (1) и после (2) пропускания ее через Силипор 075, химически модифицированный фталоцианином меди: 1) пропеналь; 2) этанол; 3) бутаналь; 4) пропанол; 5) бутанол; 6) этилизобутират; 7) изобутилацетат; 8) бутилацетат*

Таким образом, синтезированы новые сорбенты для газо-адсорбционной хроматографии на основе Силипора 075 с привитым различными способами фталоцианином меди. Полученные материалы обладают значительной термической стабильностью, их использование возможно до 350 °С без разрушения комплекса. Показана их способность к селективному разделению смесей углеводородов и кислородсодержащих органических соединений в интервале 110...180 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хартли Ф. Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов: Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 122 с.
2. Лисичкин Г.В. Химия привитых поверхностных соединений. – М.: Физматлит, 2003. – 592 с.
3. Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А. Применение внутрикомплексных соединений в газовой хроматографии. – СПб.: Спецлит, 2003. – 140 с.
4. Генкин А.Н., Богуславская Б.И. Об определении констант устойчивости комплексов углеводородов состава С4-С5 с нитратом серебра методом газо-жидкостной хроматографии // Нефтехимия. – 1965. – Т. 5. – № 6. – С. 897–901.
5. Mitchell J.W., Banks C.V. Synergic solvent extraction of lanthanides with mixtures of aliphatic fluorinated β-diketones and organophosphorus donors // Talanta. – 1972. – V. 19. – № 10. – P. 1157–1169.
6. Cadogan D.F., Sawyer D.T. Gas chromatographic studies of surface complexes formed by aromatic molecules with lanthanum chloride on silica gel and Graphon // Analyt. Chem. – 1971. – V. 43. – № 7. – P. 941–943.
7. Meirong H., Xingui L., Yanhui W. Properties and potential applications of functional liquid crystalline polyacrylates with side chain mesogens // Gongneng Cailiao. – 2002. – V. 33. – № 5. – P. 468–470.

8. Карцова Л.А., Макаров А.А. Новые неподвижные фазы на основе фуллерена для газовой хроматографии // Журнал аналитической химии. – 2004. – Т. 58. – № 8. – С. 812–818.

9. Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А. Комплексообразование с участием хелатов металлов на границе раздела фаз в газовой хроматографии // Журнал координационной химии. – 2002. – Т. 28. – № 10. – С. 783–800.

10. Yeh C.F., Chyueh S.D., Chen W.S. Application of dithiocarbamate resin-metal complexes as stationary phases in gas chromatography // J. Chromatogr. – 1992. – V. 630. – P. 275–285.

11. Schurig V. Practice and theory of enantioselective complexation gas chromatography // J. Chromatogr. – 2002. – V. 965. – P. 315–356.

12. Rykowska I., Wasiak W. The synthesis and characterisation of chemically bonded stationary phases for complexation gas chromatography properties of silica modified with Cu(II) and Cr(III) complexes // Z. Chemia Analityczna. – 2003. – V. 48. – № 3. – P. 495–507.

13. Гавриленко М.А. Разделение кислородсодержащих соединений на слоях диэтилдитиокарбаматов металлов // Аналитика и контроль. – 2004. – Т. 8. – № 4. – С. 36–41.

14. Гавриленко М.А. Использование фазового перехода диалкилдитиокарбаматов никеля для разделения замещенных бензолов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2005. – Т. 5. – № 5. – С. 690–695.

15. Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А. Газохроматографическое разделение фенолов, спиртов и алкилбензолов на адсорбционных слоях ализаринатов меди и никеля // Журнал физической химии. – 2006. – Т. 80. – № 3. – С. 489–490.

16. Fadeev A.Y., Lisichkin G.V. Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1995. – V. 99. – P. 191–213.

17. Мелихов И.В., Бердоносова Д.Г., Сигейкин Г.И. Механизм сорбции и прогнозирование поведения сорбентов в физико-химических системах // Успехи химии. – 2002. – Т. 71. – № 2. – С. 159–179.

18. Кудрявцев Г.В., Вировец Ю.П., Лисичкин Г.В. Направленный синтез твердых веществ. – СПб.: Изд-во СПб. ун-та, 1992. – 52 с.

19. Parton R.F., Vankelecom I.F.J., Tas D., Janssen K.B.M. e.a. A Membrane occluded catalysts: a higher order mimic with improved performance // J. Molecular Catalysis. – 1996. – V. 113. – № 1–2. – P. 283–292.

20. Sakurai Y., Natsukawa K., Nakazumi H. Thermal analyses of organic pigments used in sol-gel colored coatings // Shikizai Kyokaishi. – 2000. – V. 73. – № 8. – P. 380–384.

21. Riber J., Fuente C., Vazquez M.D. e.a. Electrochemical study of antioxidants at a polypyrrole electrode modified by a nickel phthalocyanine complex // Talanta. – 2000. – V. 52. – № 2. – P. 241–252.

22. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе, хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина. – М.: Химия, 1986.– 248 с.

23. Алесковский В.Б. Химия твердых веществ. – М.: Высшая школа, 1978. – 255 с.

УДК 536.7:615.5